



(51) 国際特許分類7 C08L 71/02, H01M 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO00/36017 (43) 国際公開日 2000年6月22日 (22.06.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/07039 (22) 国際出願日 1999年12月15日 (15.12.99) (30) 優先権データ 特願平10/358825 1998年12月17日 (17.12.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP] 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤貴哉 (SATO, Takaya) [JP/JP] 〒123-0843 東京都足立区西新井栄町一丁目18番1号 日清紡績株式会社 東京研究センター内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 小島隆司, 外 (KOJIMA, Takashi et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: COMPOSITION FOR IONICALLY CONDUCTIVE POLYELECTROLYTE AND IONICALLY CONDUCTIVE SOLID POLYELECTROLYTE (54) 発明の名称 イオン導電性高分子電解質用組成物及びイオン導電性固体高分子電解質 (57) Abstract A composition for ionically conductive polyelectrolytes which comprises as main components a polyglycidol or a derivative thereof each having high ionic conductivity, an ionically conductive salt, and a compound having a crosslinkable group; and an ionically conductive solid polyelectrolyte which has high electrical conductivity, a semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) structure, and excellent shape stability.		

(57)要約

高いイオン導電性を有するポリグリシドール又はその誘導体とイオン導電性塩と架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とするイオン導電性高分子電解質用組成物、及び高い導電性と半相互侵入高分子網目 (semi-IPN) 構造を有し、優れた形態安定性を備えたイオン導電性固体高分子電解質。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CJ	キューバ	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				

明 細 書

イオン導電性高分子電解質用組成物及びイオン導電性固体高分子電解質

5 技術分野

本発明は、高い導電性を有するイオン導電性高分子電解質用組成物、及び高い導電性と優れた形状保持性を備えたイオン導電性固体高分子電解質に関する。

10 背景技術

従来より、二次電池、コンデンサー等の電解質には主として水、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、テトラヒドロフランなどの室温付近以上の温度で液体の低分子物質が用いられていた。特にリチウム系の電池では、蒸発、引火、燃焼し易い低分子有機系液体電解質が用いられることが多く、長期間の安定性を確保するためには電池外装に金属缶を使用して、容器の気密性を上げる必要があり、このため、低分子有機系液体電解質を用いた電気素子及び電子素子はその重量が重くなり、しかも製造工程が煩雑になるという欠点があった。

20 一方、電解質として高分子を使用すると、揮発性が極めて小さく、蒸発し難い電解質が得られる上に、十分に分子量の大きな高分子電解質は室温以上の温度で流動性を示さない、いわゆる固体電解質としても使用し得、イオン導電性塩を溶解する溶媒の役目と、電解質を固体化する役目とを担えるという利点がある。

25 このような高分子電解質としては、1978年にフランスのグリノーブル大学のアルモンドらが、固体のポリエチレンオキシドに過塩素酸リチウムが溶解することを見出し、分子量2000程度のポリエチレンオキシドに1Mのリチウム塩を溶かした場合、室温で 10^{-7} S/cm 程度のイオン導電性を示すことを報告している。ま

た他のグループが、室温下で、液体の分子量 200 程度のポリエチレンオキシドに、1 M のリチウム塩を溶かした場合、室温で $10^{-4} \text{ S/cm} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 程度のイオン導電性を示すことを報告しており、ポリエチレンオキシドのようなイオン導電性塩を溶解する能力を有する高分子物質は、電解質として機能することが知られている。

その後、ポリエチレンオキシド類縁ポリマーを中心としてポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリエステルなど多岐にわたる高分子物質について類似の研究が行なわれている。

ところで、最もよく研究されているポリエチレンオキシドは、上述したようにイオン導電性塩を溶解する能力が高いポリマーであるが、反面、半結晶性ポリマーであり、多量の金属塩を溶解させると、これら金属塩が高分子鎖間に擬架橋構造を形成し、ポリマーが結晶化し、そのためイオン導電性は予期した値よりかなり低いものとなる。

これはポリエチレンオキシドのような直鎖状ポリエーテル系高分子マトリックス中に溶解したイオン導電体が、高分子マトリックスのガラス転移温度以上で、高分子マトリックス中のアモルファス（無定形）領域内を高分子鎖の局所的なセグメント運動に伴って移動し、イオン導電性を担うカチオンが高分子鎖によって強く配位を受け、その移動性が高分子鎖の局所運動の影響を強く受けてしまうためである。このポリマー鎖の局所的な運動はブラウニアン運動（Brownian motion）と呼ばれている。

それ故、イオン導電性高分子電解質のマトリックス高分子としてポリエチレンオキシドのような直鎖状ポリエーテル系高分子を選択することは得策ではない。

実際、今までの報告においても、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミンなどの直鎖状高分子のみか

らなるイオン導電性高分子電解質は、室温におけるイオン導電性が 10^{-7} S/cm 程度、高くてもせいぜい 10^{-6} S/cm 程度である。

5 このように高い導電性を有するイオン導電性高分子電解質を得るためには、マトリックス高分子内にイオン導電体が移動しやすいアモルファス（無定形）領域を多く存在させると共に、イオン導電性塩を高濃度に溶解させても結晶化しない分子設計が必要である。

かかる方法の一つとしてポリエチレンオキシドに分岐構造を導入する試みが提案されている（緒方直哉ら、繊維学会誌 P 52～57 1990年）。この提案によれば、高いイオン導電性（室温で約 10^{-4} S/cm ）を有するポリエチレンオキシド誘導体のイオン導電性高分子固体電解質を合成することができるが、ポリマーの合成方法が極めて煩雑であるため製品化されるには至っていない。

また、マトリックス高分子に三次元網目構造をとらせて、結晶構造を阻害させることによりイオン導電性を確保する方法も報告されている。例えば三次元網目構造のポリマーを高分子マトリックスとして用いる例として、ポリオキシアルキレン成分を含有するアクリル系モノマー或いはメタクリル系モノマーを重合させる方法が提案されている（特開平5-25353号公報）。

20 しかしながら、この方法はイオン導電性塩のモノマーへの溶解性が低いために、炭酸ビニレン等の第三成分を添加しなければならないこと、得られたポリマーの物理的強度が低いことなどの問題点がある。

25 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高い導電性を有するイオン導電性高分子電解質用組成物、及び高い導電性と半相互侵入高分子網目（semi-IPN）構造を有し、優れた形状保持性を備えたイオン導電性固体高分子電解質を提供することを目的とする。

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、
 (A) 下記式(1)で示される単位と、下記式(2)で示される単位とを有する高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とするイオン導電性高分子電解質用組成物が高いイオン導電性を備えること、また上記
 (C) 成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(A)成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目〔semi-Interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)〕構造を有すると共に、上記(B)成分のイオン導電性塩を含むイオン導電性固体高分子電解質が、形状保持能力が飛躍的に向上するが、結晶構造は形成せず、マトリックスはアモルファス(無定形)であるため、高いイオン導電性を有し、イオン導電性高分子固体電解質として優れた性能を有することを見出し、本発明を
 完成したものである。

従って、本発明は、第1に、(A) 下記式(1)で示される単位と、下記式(2)で示される単位とを有する高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とすることを特徴とするイオン導電性高分子電解質用組成物を提供する。



また、本発明は、第2に、上記(C)成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記(A)成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目

構造を有すると共に、上記（B）成分のイオン導電性塩を含むことを特徴とするイオン導電性固体高分子電解質を提供する。

図面の簡単な説明

5 図1は、本発明の合成例1のポリグリシドールの ^{13}C -NMRスペクトルである。

図2は、合成例1のポリグリシドールをトリメチルシリル化したトリメチルシリル化ポリグリシドールの ^{29}Si -NMRスペクトルである。

10 図3は、広角エックス線散乱スペクトルを示し、上段は過塩素酸リチウムの結晶スペクトル、下段は重量平均分子量4000のポリグリシドールに1Mの過塩素酸リチウムを溶解させた複合体のスペクトルである。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物は、（A）上記式（1）で示される単位（以下、A単位という）と、上記式（2）で示される単位（以下、B単位という）とを有する高分子化合物と、

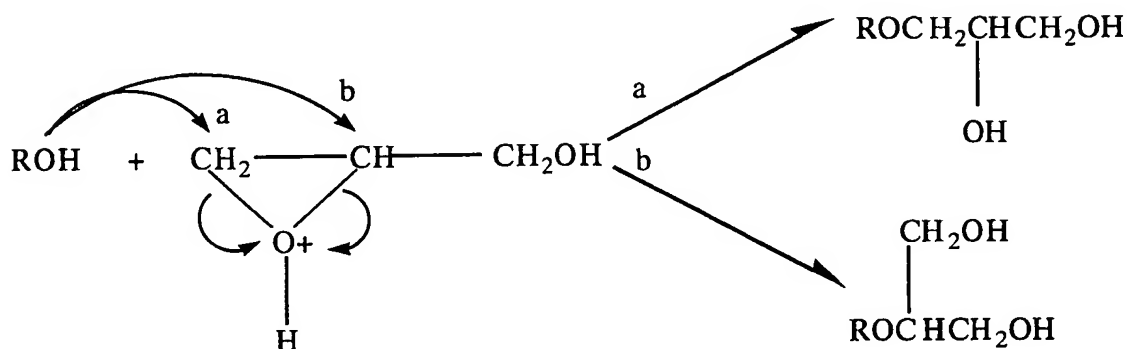
20 （B）イオン導電性塩と、（C）架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とする。

ここで、上記（A）成分の高分子化合物の分子鎖は、グリシドール又は3-クロロ-1,2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料として
25 用いて重合を行うことが推奨される。

上記重合反応としては、①水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行う方法と、②ルイス酸触媒を用いて行う方法とが知られている（Andrzej Dworak et al., Macromol. Chem. Phys

s. 196, 1963-1970 (1995), R. Toker.,
Macromolecules 27, 320-322 (1994) 参照)。

①塩基性触媒を用いて重合する方法は、開始点となるアルコール
5 性化合物（活性水素化合物）を添加して行うことが多く、高分子量のポリマーは得られにくいものである。その反応機序は下記に示すとおりである。



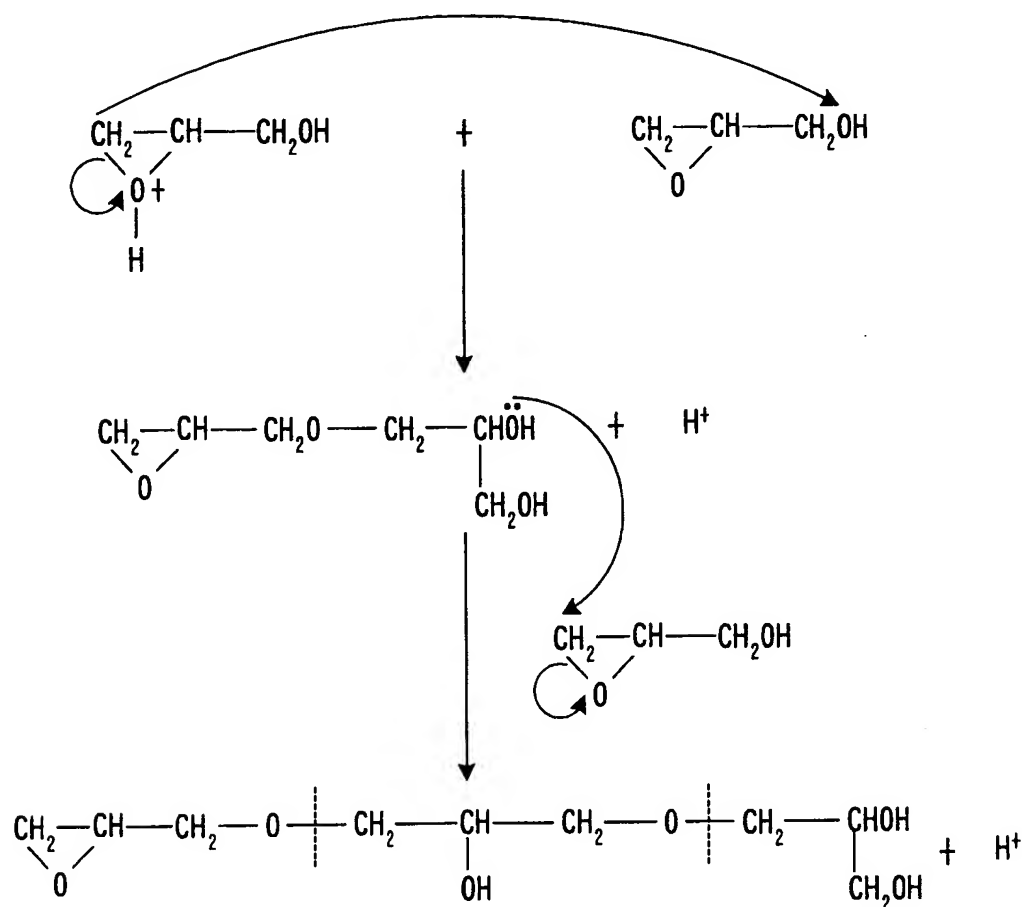
具体的な重合方法は、フラスコ内にグリシドールを所定量仕込み、
10 溶媒として塩化メチレンを添加し、所定温度にセットし、触媒として水酸化カリウムを所定量添加し、攪拌しながら反応させる。この際、必要に応じて、活性水素化合物を配合する。反応終了後、メタノールを加えて反応を停止し、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留する。得られたポリマーを水に溶解し、イオン交換樹脂を用
15 いて中和し、イオン交換樹脂を濾別し、水を減圧下で蒸留し、乾燥することにより、ポリグリシドールを得ることができる。

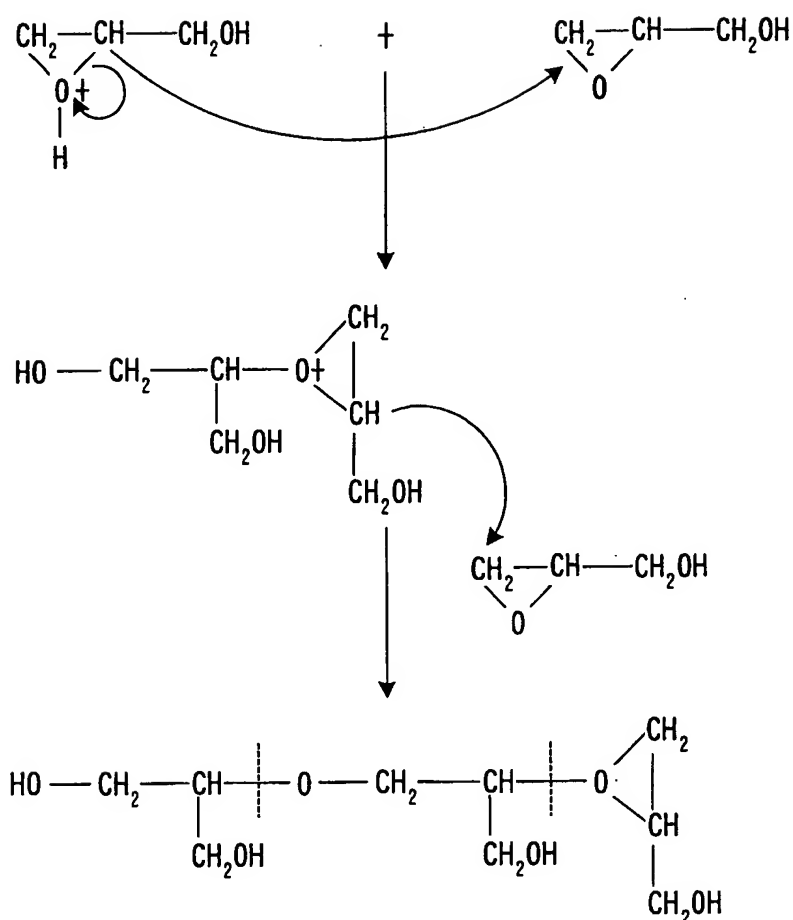
この場合、活性水素化合物としては、エタノール、メタノール、
イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、
グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ジエチレング
20 リコール、エチレングリコール、トリオース、テトラオース、ペン
タオース、ヘキソース等のポリオール類、ポリビニルアルコール、
ポリエチレンビニルアルコール等の水酸基を有する高分子化合物な
どを用いることができる。

この活性水素化合物は、モル比で、（添加した活性水素化合物の

活性水素基のモル数) / (グリシドールの仕込みモル数) = 0. 0001 ~ 1、より好ましくは 0. 001 ~ 1、更に好ましくは 0. 005 ~ 0. 5、最も好ましくは 0. 01 ~ 0. 1 の範囲である。

一方、②ルイス酸触媒を用いて重合する方法は、水の無い系で重
5 合反応を行うものであり、その反応機序は下記に示すとおりである。





5 具体的な重合方法としては、フラスコ内にグリシドールを所定量仕込み、必要に応じて溶媒として塩化メチレンを用い、所定の反応温度下、触媒（反応開始剤）を所定量添加して、窒素ガス気流下、

10 攪拌しながら反応させる。反応終了後メタノールを添加し、反応を停止させて、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留除去する。得られたポリマーを水に溶解し、炭酸水素ナトリウムで中和した後、溶液をイオン交換樹脂を充填したカラムを通過させて、カラム通過後の溶液を濾別し、濾液を減圧下で蒸留し、乾燥することにより、

この場合、触媒（反応開始剤）としてはトリフルオロボレート・ジエチルエーテレート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）、 SnCl_4 、 $\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$ などを用いることができる（Etはエチル基を示す）。

15 このようにして得られるポリグリシドールを ^{13}C -NMRで測定（Varian VXR 300 NMR spectrome

terを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定)した場合、図1に示したように、A単位とB単位の2つの単位に由来するカーボンを示すピークが現れ、ポリグリシドールがA, B 2つの単位からなることが確認できる。

- 5 また、上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上存在することが好ましい。この場合、上限は特に制限されないが、10,000個以下であることが好ましい。ポリグリシドールに液体としての流動性が要求される場合にはA, B単位の合計が少
10 ない方が好ましく、一方、高い粘性が要求される場合にはA, B単位の合計が多い方が好ましい。

- これらA, B単位の出現には規則性はなく、ランダムであり、例えば-A-A-A-, -A-A-B-, -A-B-A-, -B-A-A-, -A-B-B-, -B-A-B-, -B-B-A-, -B-B-B-などの如何なる組み合わせも可能である。
15

- ポリグリシドールとしては、ゲル濾過クロマトグラフィー(GPC)を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(Mw)が好ましくは200~730,000、より好ましくは200~100,000、更に好ましくは600~20,000である。
20 この場合、重量平均分子量が2000程度までのポリグリシドールは、室温で流動する高粘度液体であるが、重量平均分子量が3000を超えるポリグリシドールは室温で軟性ペースト状の固体である。また、平均分子量比(Mw/Mn)が1.1~20、より好ましくは1.1~10であることが好ましい。

- 25 上記ポリグリシドールは、その分子量の大小により室温(20℃)で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、分子量の大きなものほど、室温(20℃)で流動性の低い、いわば固体(軟性ペースト固体)と呼べるものとなる。

また、ポリグリシドールは分子量の大小に拘わらず、直鎖状ポリ

マーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。これは、広角エックス線回折の結果から結晶の存在を示唆するピークは見られないことから認められる。

5 また、分子中の A 単位と B 単位の比率は、図 2 に示したように、ポリグリシドールの水酸基にトリメチルシリル基を導入したトリメチルシリル化ポリグリシドールの $^{29}\text{Si-NMR}$ を測定することにより求めることができる。この場合、A 単位と B 単位との比率は、モル比で $A : B = 1 / 9 \sim 9 / 1$ 、好ましくは $3 / 7 \sim 7 / 3$ である。

10 このポリグリシドールは、無色透明であり、毒性もないため、各種活物質の結着バインダー物質（例えばエレクトロルミネッセンスのバインダー等）等の電気化学材料、増粘剤、アルキレングリコールの代替物などとして幅広い用途に用いることができるものである。

15 上記ポリグリシドールは、その分子鎖各末端が OH 基であるが、本発明のイオン導電性固体高分子電解質は、（A）成分として用いる高分子化合物は、上記各分子鎖末端が OH 基のポリグリシドールであっても、ポリグリシドールの末端水酸基の一部又は全部にハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 $\text{R}^1\text{CO}-$ 基（ R^1 は非置換又は置換一価炭化水素基）、 $\text{R}^1_3\text{Si}-$ 基（ R^1 は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基、 $\text{H}(\text{OR}^2)_m-$ 基（ R^2 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基、 m は 1 ～ 100 の整数）及びリン原子を含む基から選ばれる 1 種又は 2 種以上の一価の基によって封鎖されたもの（ポリグリシドール誘導体）であってもよい。

25 この場合、置換基によるポリグリシドール分子鎖末端の封鎖には、
①高濃度にイオン導電性塩を含むポリマーにおいて、低誘電率の高分子マトリックス中では解離した金属カチオンと対アニオンの再結合が生じ易く、導電性の低下が生じるが、高分子マトリックスの極性を上げるとイオンの会合が起こりにくくなるので、ポリグリシド

ールの側鎖（水酸基）に極性基を導入することによりマトリックス高分子の誘電率を上げる目的と、②高分子電解質ポリマーに疎水性、難燃性などの優れた特性を付与する目的とがある。

上記①高分子化合物の誘電率を上げるためには、ポリグリシドールと水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、ポリグリシドールの分子鎖末端（水酸基）を高極性の置換基で封鎖する。

このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、非置換又は置換一価炭化水素基、 R^1CO- 基（ R^1 は非置換又は置換一価炭化水素基）、 $H(OR^2)_m-$ 基（ R^2 は炭素数2～4のアルキレン基、 m は1～100の整数）などが挙げられる。また、必要によってはアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、②高分子化合物に疎水性、難燃性を付与する場合には、ポリグリシドールの分子鎖末端（水酸基）をハロゲン原子、 R^1_3Si- 基（ R^1 は上記と同じ）、リン原子を含む基などで封鎖する。

ここで、上記置換基について具体的に説明すると、ハロゲン原子としてはフッ素、臭素、塩素等が挙げられ、置換又は非置換の一価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基などの炭素数1～10、好ましくは1～8の非置換一価炭化水素基や、これらの非置換一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 $H(OR^2)_m-$ 基（ R^2 は炭

素数 2 ～ 4 のアルキレン基、 m は 1 ～ 100 の整数）、アミノ基、アミノアルキル基、ホスホノ基などで置換したもの、例えばシアノエチル基、シアノベンジル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基、クロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等が挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

R^1CO- 基としては、例えば、 R^1 が炭素数 1 ～ 10、好ましくは炭素数 1 ～ 8 の上記と同様の非置換一価炭化水素基及びこれら非置換一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部を上記例示したと同様の基で置換した置換一価炭化水素基であるものが挙げられ、好ましくは R^1 はアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

$H(OR^2)_m-$ 基としては、 R^2 は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基（例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基）を示し、 m は 1 ～ 100、好ましくは 2 ～ 70 の整数である。なお、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、ブチレンオキシ基は 2 種以上が混在していてもよい。

R^1_3Si- 基において、 R^1 は上記と同じであり、 R^1 が炭素数 1 ～ 10、好ましくは炭素数 1 ～ 8 の上記と同様の非置換一価炭化水素基及び置換一価炭化水素基であるものが挙げられ、好ましくは R^1 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を含有する基などであってもよい。

ここで、上記置換基による末端封鎖率は 10 % 以上、好ましくは 50 % 以上、更に好ましくは 90 % 以上であり、実質的に総ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約 100 %）こともできる。

なお、ポリマー分子鎖の総ての末端をハロゲン原子、 R^1_3Si- 基、リン原子を含有する基で封鎖するとポリマー自体のイオン導

電性塩溶解能力が低下する場合があるので、溶解性の程度を考慮しつつ、適当量の置換基を導入する必要がある。具体的には全末端（水酸基）に対して10～95%、好ましくは50～95%、更に好ましくは50～90%である。

- 5 本発明においては、これら置換基の中でも、特にシアノ基置換一価炭化水素基またはシアノ基置換一価炭化水素基と R^1_3Si -基とを併用することが好ましく、具体的にはシアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基、その他のアルキル基にシアノ基が結合した置換基、またはこれらシアノ基置換一価炭化水素基とトリメチルシリル基などを組み合わせたものが挙げられる。
- 10

なお、シアノエチル基等のシアノ基置換一価炭化水素基とトリメチルシリル基等の R^1_3Si -基とを組み合わせた場合、両者の割合はシアノ基置換一価炭化水素基を分子鎖の全末端（水酸基）の70～97%、好ましくは90～97%、 R^1_3Si -基を全末端の30～3%、好ましくは10～3%である。このようにシアノ基置換一価炭化水素基と R^1_3Si -基とを組み合わせて導入したポリマーは優れた導電性と疎水性を併せ持つものである。

15

このような置換基でポリグリシドール分子鎖を封鎖（導入）する方法としては、シアノエチル基を導入する場合には、例えば、ポリグリシドールをジオキサンとアクリロニトリルとに混合し、この混合溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、攪拌しながら反応させることにより、側鎖の一部又は全部にシアノエチル基を導入したシアノエチル化ポリグリシドールを得ることができる。

20

アセチル基を導入する場合には、例えば、ポリグリシドールを酢酸と塩化メチレンに混合し、この混合溶液に過塩素酸水溶液と無水酢酸を加え、室温で攪拌させ、反応液を冷水に注下して、析出した沈殿を採取し、得られた沈殿をアセトンに溶解して、再び水に投入する。炭酸水素ナトリウムを加えて中和した後、濾過し、沈殿を集めて水と共に透析チューブに入れ、イオン交換水で透析し、沈殿を

25

集めて水洗し、減圧乾燥することによりアセチル化ポリグリシドールを得ることができる。

シアノベンゾイル基を導入する場合には、例えば、ポリグリシドールをジオキサンと混合し、ピリジンを添加し、続いて、シアノベンゾイルクロライドをジオキサンに溶解させた溶液を滴下する。その後、溶液を所定の温度で反応させ、反応物をメタノール：水＝3：4の溶液に注下し、析出した沈殿を採取し、沈殿をN，N-ジメチルスルホキシドに溶解して、透析チューブに入れ、透析し、沈殿を集めて、水洗し、減圧乾燥することによりシアノベンゾイル化ポリグリシドールを得ることができる。

トリメチルシリル基を導入する場合には、例えば、ポリグリシドールをジメチルアセトアミドに溶解し、この溶液にビス（トリメチルシリル）アセトアミドを加えて、室温で攪拌反応させ、反応液を氷水で冷却し、冷却したメタノール：水＝4：1溶液に注下する。析出した沈殿物を濾別して、濾過物をアセトアミドに溶解し、濾紙で濾過した後、溶液を減圧乾燥することによりトリメチルシリル化ポリグリシドールを得ることができる。

なお、その他の置換基も末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

次に、このようにして得られた（A）成分のポリグリシドール及び各種ポリグリシドール誘導体に対して（B）成分のイオン導電性塩を添加することによりイオン導電性を付与する。

上記（B）成分のイオン導電性塩としては、通常の電気化学素子用に用いられているものであれば特に制限はなく使用することができ、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上

を組み合わせて用いることができる。

この（Ｂ）成分のイオン導電性塩の配合量は、使用するイオン導電性塩の種類、ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体の分子量、封鎖する置換基の種類などにより異なり、一概には規定できないが、通常、ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体 100 重量部に対してイオン導電性塩を 5 ～ 1000 重量部、好ましくは 10 ～ 500 重量部、より好ましくは 10 ～ 100 重量部である。イオン導電性塩の配合量が少なすぎるとイオン導電体の濃度が希薄となり、導電性が実用上低すぎる結果となる場合がある。一方、多すぎると高分子のマトリックスのイオン導電性塩に対する溶解能力を越えてしまい塩類の析出が生じる場合がある。

本発明のイオン導電性固体高分子電解質は、通常、薄膜に形成し、固体二次電池用の電解質として用いるために、形態保持性などの物理的強度の点から、更に（Ｃ）成分として架橋可能な官能基を有する化合物を添加するもので、この化合物を反応させて、三次元網目構造を形成させることにより、形状保持能力を高めるものである。

即ち、（Ａ）成分のポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体と（Ｂ）成分のイオン導電性塩との混合物に、（Ｃ）成分の架橋可能な官能基を有する化合物を添加し、その化合物を反応させ、三次元網目構造を形成し、この三次元網目構造中に（Ａ）成分の高度に分岐したポリグリシドール分子が絡みついた強固な半相互侵入高分子網目（semi-Interpenetrating Polymer Network（semi-IPN））構造を形成することにより、異種高分子鎖間の相溶性が向上し、相関結合力が増大し、結果として、形状保持能力が飛躍的に向上するもので、このように（Ｃ）成分を添加し、（Ａ）成分と絡み合わせて semi-IPN 構造を形成することにより、形状保持能力が向上し、固体高分子電解質として好適なものとなる。

上記（Ｃ）成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①

分子中にエポキシ基を有する化合物と該エポキシ基と反応可能な2つ以上の活性水素を有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物とこのイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素を有する化合物、③分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を用いることができる。

①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、例えばソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチルプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレン・プロピレングリコール共重合体のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどの分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

上記エポキシ基を有する化合物に、2つ以上の活性水素を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、semi-IPN構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス（βヒ

ドロキシエトキシ) ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

また、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。これらはジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物と以下に挙げるポリオール化合物を反応させることにより得ることができる。

この場合、イソシアネート化合物の $[NCO]$ と、ポリオール化合物の $[OH]$ の化学量論比は $[NCO] > [OH]$ であり、具体的には $[NCO] : [OH] = 1.03 / 1 \sim 10 / 1$ の範囲、好ましくは $1.10 / 1 \sim 5 / 1$ の範囲である。

ポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス-(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3,9-ビス-

(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕-ウンデカンなどが挙げられる。

また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用できるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えばエチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の $[NCO]$ と、アミン化合物の $[NH_2]$ 、 $[NH]$ の化学量論比は $[NCO] > [NH_2] + [NH]$ である。

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、semi-IPN構造を形成することができない。semi-IPN構造を形成するためにはこれらの化合物に、2つ以上の活性水素を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、semi-IPN構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス(βヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

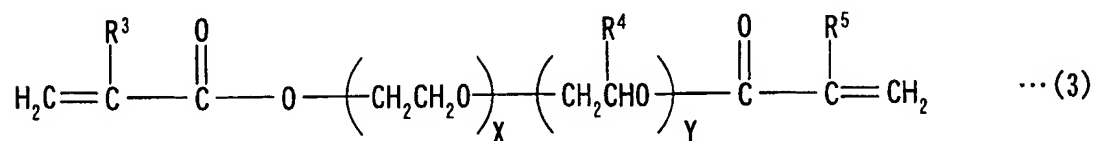
また、③反応性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量 200～1000）、ジメタクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸 1, 6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量 400）、2-ヒドロキシー 1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス-[4 (メタクリロキシエトキシ) フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4 (メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ) フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4 (メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ) フェニル]プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量 200～1000）、ジアクリル酸 1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸 1, 6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量 400）、2-ヒドロキシー 1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス-[4 (アクリロキシエトキシ) フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4 (アクリロキシエトキシ・ジエトキシ) フェニル]プロパン、2, 2-ビス-[4 (アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ) フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を 2 つ以上有する化合物が挙げ

られる。

また必要に応じて、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジル
 アクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフルル等のアクリ
 ル酸又はメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、
 5 2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチ
 ルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基又はメタクリル酸基を1
 つ有する化合物を添加することができる。更に、N-メチロールア
 クリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリ
 ルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸
 10 ビニレン等のビニル化合物など、又はその他の反応性の二重結合を
 有する化合物を添加することもできる。

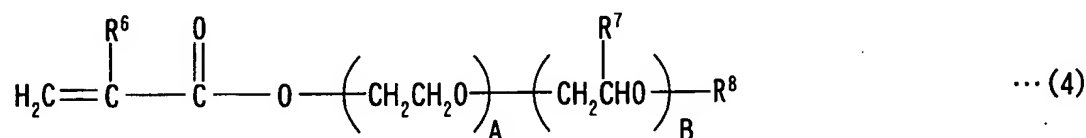
この場合にも、semi-IPN構造を形成するためには、分子
 中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要が
 ある。即ち、メタクリル酸メチルのような反応性二重結合を1つし
 15 か持たない化合物だけではsemi-IPN構造を形成することは
 できないので、一部に少なくとも反応性二重結合を2つ以上有する
 化合物を必ず添加する必要がある。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応
 性モノマーとしては、下記式(3)で示されるポリオキシアルキレ
 ン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記式
 20 (4)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステ
 ル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。



(但し、式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 は水素原子、又はメチル基、エチル
 25 基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル

基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは R^3 、 R^4 、 R^5 はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。また、 $X + Y$ は1～100、特に1～30が好ましい。) 5



(但し、式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 は水素原子、又はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは R^6 、 R^7 、 R^8 はメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。また、 $A + B$ は1～100、特に1～30が好ましい。) 10 15

上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体とイオン導電性塩の混合物中で紫外線、電子線、エックス線、ガンマ線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、あるいは混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。この場合、一般にはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物はこれのみを用いてポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体に添加して重合を行い、semi-IPN構造を形成することができるが、上述したようにこのポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、更に一官能性モノマーであるポ 20 25

リオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。これはこのモノエステル化合物の添加によって三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐を導入するためである。

なお、ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物と
5 ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物の組成比は、特に限定されないが、重量比で（ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物）／（ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物）＝１～０．５、特に１～０．２の範囲が膜強度向上の点から好ましい。

10 上記（Ｃ）成分の架橋可能な官能基を有する化合物の配合量は、（Ａ）成分のポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体１００重量部に対して架橋可能な官能基を有する化合物が１０～５００重量部、好ましくは１０～１５０重量部、より好ましくは２０～１００重量部である。架橋可能な官能基を有する化合物が１０重量部未
15 満では膜強度が上がらなくなる場合がある。一方、５００重量部を超えるとマトリックス全体のイオン導電性金属塩溶解能力が低下し、塩が析出したり、生成した膜が脆くなるなどの不都合が生じる場合がある。

なお、本発明のイオン導電性高分子電解質用組成物には、上記
20 （Ａ），（Ｂ），（Ｃ）成分以外にもイオン導電性塩を溶解することができる溶媒を常用量配合することができる。このような溶媒としては、ジブチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、１，２－エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロ
25 フラン、１，３－ジオキサラン、４，４－ジメチル－１，３－ジオキサン等の複素環式エーテル、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラ

クトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤である水、アルコール溶剤（メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン等）、ポリオキシアルキレンポリオール（エチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオキシエチレン・オキシプロピレングリコール並びに、これらの2種以上の併用）、アミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン等）、カーボネート溶剤（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で或いは2種以上を混合して用いることもできる。

本発明においては、上記（A）～（C）成分、必要に応じて任意成分を配合してなる組成物に、紫外線、電子線、エックス線、ガンマ線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、あるいは加熱することによって、架橋可能な官能基を有する化合物を反応又は重合させ、生成した三次元網目構造が、ポリグリシドール又はその誘導体の分子鎖と相互に絡み合った三次元架橋ネットワーク（semi-IPN）構造を形成することができる。

上記重合反応は、主としてラジカル反応により semi-IPN 構造を形成することができる。重合反応を行う時、電子線を用いる場合は、重合開始剤（触媒）を添加する必要はないが、その他の場合は、通常、重合開始剤を添加する。

重合開始剤（触媒）としては、特に制限されず、アセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルイソプロピオフェノン、1

ーヒドロキシシクロヘキシルケトン、ベンゾインエーテル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタールなどの光重合開始剤を用いることができる。

また、熱重合開始剤としては、クメンヒドロペルオキシド、
5 ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド等の高温開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル等の通常の開始剤、過酸化水素・第1鉄塩、過硫酸塩・酸性亜硫酸ナトリウム、クメンヒドロペルオキシド・第1鉄塩、過酸化ベンゾイル・ジメチルアニリン等の低温開始剤（レドックス開始剤）、
10 過酸化物・有機金属アルキル、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛、酸素・有機金属アルキルなどが使用可能である。

これらの重合開始剤を1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができ、このラジカル反応の触媒の添加量は、上記（C）成分の架橋可能な官能基を有する化合物100重量部に対して0.1
15 ～1重量部、好ましくは0.1～0.5重量部の範囲である。触媒の添加量が0.1重量部未満では重合速度が著しく低下する場合がある。一方、1重量部を超えても反応性に影響はなく、試薬の無駄となるだけである。

20 上記重合反応の条件は、特に限定されないが、例えば光重合の場合の反応条件は室温下、空気中で紫外線を1～50 mW/cm²の光量で5～30分以上照射して行う。

また、電子線を使用するときは室温下で150～300 kVの加速電圧を用いる。加熱重合の場合は50～120℃、0.5～6時間
25 間の加熱で反応させる。

重合により生成するポリマーは、ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体の高分子鎖と相互に絡み合って強固なsemi-IPN三次元網目構造を形成するが、結晶構造は形成せずマトリックスはアモルファス（無定形）である。

なお、重合反応は装置の簡易性、ランニングコストから考えて紫外線照射、或いは加熱重合が好ましい。

本発明のイオン導電性固体高分子電解質は、三次元網目構造に高度に分岐したアモルファスポリマーであるポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体が（C）成分の化合物と絡み合った強固な s e m i - I P N 構造を有しており、形状保持能力が飛躍的に向上したにもかかわらず、分子構造はアモルファスポリマーであり、結晶化していないので、分子内をイオン導電体がスムーズに移動することができ、室温で $10^{-3} \text{ S / cm} \sim 10^{-4} \text{ S / cm}$ 程度の高い導電性と難燃性などの優れた性能を有する上に、蒸発、液漏れの心配がなく、リチウムイオン電池を始め各種電池用固体電解質として好適なものである。

なお、本発明のイオン導電性固体高分子電解質を薄膜化する方法としては、例えば、アプリータロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンコーティング、バーコーターなどの手段を用いて、均一な厚みの電解質膜に形成することができる。

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

20 [合成例 1]

ポリグリシドールの合成

フラスコ内にグリシドール濃度が 4.2 mol / L となるように塩化メチレンを溶媒として仕込み、反応温度を -10°C にセットした。

25 触媒（反応開始剤）としてトリフルオロボレート・ジエチルエーテレート（ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ）を $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol / L}$ になるように添加して、窒素ガス気流下、3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、メタノールを添加し、反応を停止させ、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留除去した。

得られた粗製ポリマーを水に溶解し、炭酸水素ナトリウムで中和した後、溶液をイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を充填したカラムを通過させた。カラム通過後の溶液を5Cの濾紙で濾別し、濾液を減圧下で蒸留し、乾燥した。

得られた精製ポリグリシドールを0.1M食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定した。また、広角エックス線回折により結晶性を評価し、室温での状態を目視観察した。結果を表2に示す。更に、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定（Varian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒 D_2O でDEPT測定）結果を図1に示した。

[合成例2～8]

表1に示した仕込み量、反応時間、温度に基づき、合成例1と同様の方法で合成例2～8のポリグリシドールを合成した。

得られたポリグリシドールを0.1M食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定した。また、広角エックス線回折により結晶性を評価し、室温での状態を目視観察した。結果を表2に示す。

表 - 1

	グリシドール濃度 (mol/L)	触媒	触媒濃度 (mol/L)	溶媒	温度 (°C)	反応時間 (時間)
合成例1	4.2	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1.2×10^{-2}	塩化メチレン	-10	3
合成例2	4.2	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1.2×10^{-2}	塩化メチレン	10	3
合成例3	4.2	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	1.2×10^{-2}	塩化メチレン	30	3
合成例4	16	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	9.2×10^{-3}	なし	-10	48
合成例5	16	SnCl_4	1.6×10^{-2}	なし	-20	8
合成例6	4.5	SnCl_4	8.2×10^{-3}	塩化メチレン	-20	8
合成例7	15	$\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$	9.0×10^{-3}	なし	-10	48
合成例8	15	$\text{HPF}_6 \cdot \text{OEt}_2$	1.8×10^{-3}	なし	-10	56

表 - 2

	重量平均分子量	結晶性	室温での状態
合成例1	6250	非晶質	軟性ペースト固体
合成例2	3240	非晶質	軟性ペースト固体
合成例3	1060	非晶質	高粘度液体
合成例4	13940	非晶質	軟性ペースト固体
合成例5	9840	非晶質	軟性ペースト固体
合成例6	13400	非晶質	軟性ペースト固体
合成例7	15370	非晶質	軟性ペースト固体
合成例8	21530	非晶質	軟性ペースト固体

5 [合成例 9]

ポリグリシドールの合成

フラスコにグリシドール 100 重量部を仕込み、塩化メチレンを 1000 重量部添加し、20℃にセットした。触媒として水酸化カリウムを 20 重量部添加し、22 時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、メタノールを加えて反応を停止させ、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留した。

得られた粗製ポリマーを水に溶解し、イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を用いて中和し、イオン交換樹脂を濾別し、水を減圧下で蒸留し、乾燥した。

得られたポリグリシドールの分子量を 0.1 M 食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定した。また、広角エックス線回折により結晶性を評価し、室温での状態を目視観察した。結果を表 4 に示す。

[合成例 10, 11]

表 3 に示した仕込み量、温度、反応時間に基づき、合成例 9 と同様の方法で合成例 10, 11 のポリグリシドールを合成した。なお、活性水素化合物として合成例 10 ではグリセリンを、合成例 11 ではエタノールアミンを用いた。

得られたポリグリシドールの分子量を 0.1 M 食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定し、広角エックス線回折により結晶性を評価した。また、室温での状態を目視観察した。結果を表 4 に示す。

表 - 3

	溶媒	活性水素化合物		KOH仕込み量 (重量部)	温度 (°C)	反応時間 (時間)
			重量部			
合成例9	塩化メチレン	なし	—	20	20	22
合成例10	塩化メチレン	グリセリン	2	5.5	20	24
合成例11	塩化メチレン	エタノールアミン	2	2	10	48

表 - 4

	重量平均分子量	結晶性	室温での状態
合成例 9	1100	非晶質	高粘度液体
合成例10	1020	非晶質	高粘度液体
合成例11	1140	非晶質	高粘度液体

[合成例 12]

ポリグリシドールのシアノエチル化

合成例 9 で得られたポリグリシドール 3 重量部をジオキサン 20

重量部とアクリロニトリル 1.4 重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム 0.16 重量部を 1 重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム溶液を添加して、10 時間、25℃で攪拌した。反応終了後、混合液に 20 重量部の水を加え、次いでイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 50 重量部のアセトンを加え、不溶部分を濾別した。濾過された溶液を減圧濃縮し、粗製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。この粗製シアノエチル化ポリグリシドールをアセトンに溶解し、5A の濾紙で濾過した後、水に沈殿させ、析出した成分を集めた。このアセトン溶解、水に沈殿という操作を 2 回繰り返した後、50℃で減圧乾燥して精製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

得られた精製シアノエチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、総ての水酸基がシアノエチル基で置換されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態を目視観察した。結果を表 5 に示す。

[合成例 13]

ポリグリシドールのシアノエチル化

合成例 1 で得られたポリグリシドールを用いて合成例 12 と同様の方法により、精製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

得られた精製シアノエチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、総ての水酸基がシアノエチル基で置換されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態を目視観察した。結果を表 5 に示す。

[合成例 14]

ポリグリシドールのシアノエチル化

合成例 8 で得られたポリグリシドールを用いて合成例 12 と同様

の方法で、精製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

得られた精製シアノエチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、総ての水酸基がシアノエチル基で置換されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。
5 また、室温での状態を目視観察した。結果を表5に示す。

[合成例 15]

ポリグリシドールのシアノエチル・トリメチルシリル化

合成例1で得られたポリグリシドール3重量部をジオキサン20
10 重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム溶液を添加して、5時間、25℃で攪拌した。反応終了後、混合液に20重量部の水を加え、次いで、イオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を用いて中和した。
15 イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加え、不溶部分を濾別した。濾過された溶液を減圧濃縮し、粗製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。この粗製シアノエチル化ポリグリシドール1重量部をジメチルアセトアミドに溶解し、この溶液にビス（トリメチルシリル）アセトアミド2重量部を加えて、室温で5時間攪拌した。反応液を氷水で冷却し、0℃に冷却したメタノール：水＝4：1溶液に注下した。析出した沈殿物を濾別して、濾過物をアセトアミドに溶解した。この溶液を5℃の濾紙で濾過した後、溶液を減圧乾燥してシアノエチル・トリメチルシリル化ポリグリシドールを得た。
20 得られたシアノエチル・トリメチルシリル化ポリグリシドールの

25 赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されなかった。元素分析の結果から水酸基のシアノエチル化率は87%で、残りの13%の水酸基はトリメチルシリル化されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、

室温で非晶質であった。更に、室温での状態を目視観察した。結果を表 5 に示す。

[合成例 16]

ポリグリシドールのアセチル化

5 合成例 1 で得られたポリグリシドール 1 重量部を酢酸 30 重量部と塩化メチレン 30 重量部に混合した。この混合溶液に 60% 過塩素酸水溶液 0.4 重量部と無水酢酸 40 重量部を加え、室温で 8 時間攪拌した。反応液を冷水に注下して、析出した沈殿を採取した。得られた沈殿をアセトンに溶解して、再び水に投入し、炭酸水素ナ
10 トリウムを加えて中和した後、5C の濾紙で濾過した。沈殿を集めて水と共に透析チューブに入れ、イオン交換水で 3 日間透析を行った。沈殿を集めて水洗し、減圧乾燥してアセチル化ポリグリシドールを得た。

得られたアセチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、C=O 基由来のピーク
15 が観察され、総ての水酸基がアセチル化されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態を目視観察した。結果を表 5 に示す。

20 [合成例 17]

ポリグリシドールのシアノベンゾイル化

合成例 1 で得られたポリグリシドール 0.4 重量部をジオキサン
10 重量部と混合し、ピリジン 1.24 重量部を添加した。続いて、シアノベンゾイルクロライド 2.05 重量部をジオキサン 10 重量
25 部に溶解させた溶液を滴下した。その後、溶液を 80℃ にセットし、12 時間反応させた。反応物をメタノール：水 = 3：4 の溶液に注下し、析出した沈殿を採取した。沈殿を N, N-ジメチルスルホキシドに溶解して、透析チューブに入れ、イオン交換水で 3 日間透析を行った。沈殿を集めて、水洗し、減圧乾燥してシアノベンゾイル

化ポリグリシドールを得た。

得られたシアノベンゾイル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、C=O基由来のピークとC≡N基由来のピークが観察され、総ての水酸基がシアノベンゾイル化されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態を目視観察した。結果を表5に示す。

表 - 5

	原料ポリグリシドール (重量平均分子量)	ポリグリシドールの末端水酸基に 導入された置換基	結晶性	室温での状態
合成例12	合成例9(1100)	シアノエチル基	非晶質	高粘度液体
合成例13	合成例1(6250)	シアノエチル基	非晶質	軟性ペースト固体
合成例14	合成例8(21530)	シアノエチル基	非晶質	軟性ペースト固体
合成例15	合成例1(6250)	シアノエチル基・トリメチルシリル基	非晶質	軟性ペースト固体
合成例16	合成例1(6250)	アセチル基	非晶質	軟性ペースト固体
合成例17	合成例1(6250)	シアノベンゾイル基	非晶質	軟性ペースト固体

10 [実施例 1 ~ 3]

高分子固体電解質の製造 (1)

表6の実施例1~3に示した組み合わせでポリマー（ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体）と過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。所定量のポリエチレングリコールジメ
15 タクリレート（オキシエチレンユニット数=9）とメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシエチレンユニット数=9）を添加した。更に、アゾビスイソブチロニトリルを加えて、それぞれの成分を足し合わせた重量1kgあたり、過塩素酸リチウムが1molになるように仕込んだ。
20

即ち、過塩素酸リチウム1molに対して過塩素酸リチウム重量+ポリグリシドール（又はポリグリシドール誘導体）重量+ポリエチレングリコールジメタクリレート+メトキシポリエチレングリコ

ールモノメタクリレート+アゾビスイソブチロニトリル=1 kg になるように仕込み、高分子電解質用組成物を得た。

得られた実施例 1～3 の組成物を 200 ミクロンのギャップを有する銅板 2 枚の間に挟み込んで、100℃に加熱して1時間放置し、硬化させ、高分子固体電解質を得た。得られた膜の導電性を交流インピーダンス法測定で行った。また、得られた高分子固体電解質について広角エックス線測定を行い結晶性を確認し、高分子固体電解質の室温での状態を目視観察した。更に、得られた高分子固体電解質を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少を測定した。結果を表 6 に示す。

[実施例 4～6]

高分子固体電解質の製造 (2)

表 6 の実施例 4～6 に示した組み合わせでポリマー（ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体）と過塩素酸リチウムをテトラヒドロフランに溶解させた。この溶液を減圧下に放置して、テトラヒドロフランを蒸発させた。次に、所定量のポリウレタン系架橋剤を添加した。このポリウレタン系架橋剤は、ポリオール液とイソシアネート液とを混合したものを扱い、この場合、ポリオール液としてグリセリンベースのエチレンオキシド：ポリエチレンオキシド=(8/2) 共重合ポリマーポリオール (OH 価=1,215 mg/kg) を使用し、イソシアネート液としては、ポリイソシアネート (NCO 価=7,381 mg/kg) を使用した。

これら各成分を、過塩素酸リチウム 1 mol に対して過塩素酸リチウム重量+ポリグリシドール (又はポリグリシドール誘導体) 重量+ポリオール液重量+イソシアネート液重量=1 kg となるように仕込み、高分子電解質用組成物を得た。

得られた実施例 4～6 の組成物を、200 ミクロンのギャップを有する銅板 2 枚の間に挟み込んで、100℃に加熱して5時間放置し、硬化させ、高分子固体電解質を得た。得られた膜の導電性を交

流インピーダンス法により測定した。また、得られた高分子固体電解質について広角エックス線測定を行い、結晶性を確認し、高分子固体電解質の室温での状態を目視観察した。更に、得られた高分子固体電解質を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少を測定した。結果を表6に示す。

[比較例1]

ポリマー（ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体）の代わりに分子量200のポリエチレングリコールを用い、架橋反応を行わない以外は実施例1と同様の方法でポリエチレングリコール・過塩素酸リチウム複合体（高分子電解質用組成物）を作成した。

得られた複合体を200ミクロンのギャップを有する銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で導電率測定を行った。また、得られた複合体について広角エックス線測定を行い、結晶性を確認し、複合体の室温での状態を目視観察した。更に、得られた複合体を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表7に示す。

[比較例2]

ポリマー（ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体）の代わりに分子量2000のポリエチレングリコールを用い、架橋反応を行わない以外は実施例1と同様の方法でポリエチレングリコール・過塩素酸リチウム複合体（高分子電解質用組成物）を作成した。

得られた複合体を200ミクロンのギャップを有する銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で導電率測定を行った。また、得られた複合体について広角エックス線測定を行い、結晶性を確認し、複合体の室温での状態を目視観察した。更に、得られた複合体を100℃に5時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。結果を表7に示す。

[比較例3]

ポリマー（ポリグリシドール又はポリグリシドール誘導体）の代

わりに分子量 2000 のポリエチレングリコールを用い、表 7 に示した架橋剤を用いた以外は実施例 1 と同様の方法でポリエチレングリコール・過塩素酸リチウム複合体（高分子電解質用組成物）を作成した。

- 5 得られた複合体を 200 ミクロンのギャップを有する銅板 2 枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法で導電率測定を行った。また、得られた複合体について広角エックス線測定を行い、結晶性を確認し、複合体の室温での状態を目視観察した。更に、得られた複合体を 100℃に 5 時間放置し、蒸発に伴う重量減少割合を測定した。
- 10 た。結果を表 7 に示す。

表 - 6

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
ポリマー						
合成例 9	1			1		
合成例10		1			1	
合成例14			1			1
PEG200						
PEG2000						
架橋剤1	0.2	0.3	0.2			
架橋剤2	0.2	0.3	0.3			
架橋剤3				0.17	0.256	0.256
架橋剤4				0.03	0.044	0.044
架橋反応	熱	熱	熱	熱	熱	熱
導電性(S/cm)	1.5×10^{-4}	6.0×10^{-4}	9.2×10^{-5}	1.7×10^{-4}	6.6×10^{-4}	1.3×10^{-4}
結晶性	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
室温での状態	S	S	S	S	S	S
蒸発に伴う重量減少(%)	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下	0.1以下

架橋剤 1 : ポリエチレングリコールジメタクリレート

架橋剤 2 : メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート

15 架橋剤 3 : エチレンオキシド・ポリエチレンオキシド共重合ポリ

マーポリオール

架橋剤 4 : ポリイソシアネート

室温での状態

S : 軟質ペースト固体

5 L : 高粘度液体

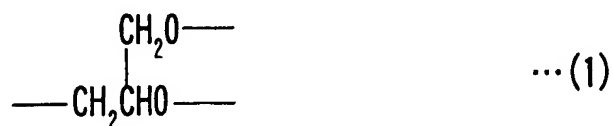
表 - 7

	比較例		
	1	2	3
ポリマー			
合成例 9			
合成例 10			
合成例 14			
PEG200	1		
PEG2000		1	1
架橋剤 1			0.3
架橋剤 2			0.3
架橋剤 3			
架橋剤 4			
架橋反応	—	—	熱
導電性(S/cm)	9.0×10^{-5}	8.0×10^{-7}	3.0×10^{-7}
結晶性	非晶質	結晶性	結晶性
室温での状態	L	S	S
蒸発に伴う重量減少(%)	0.1以下	0.1以下	0.1以下

本発明によれば、高いイオン導電性を有するイオン導電性高分子
 電解質用組成物、及び優れた形態保持性と高いイオン導電性を有す
 10 る固体高分子電解質を得ることができる。

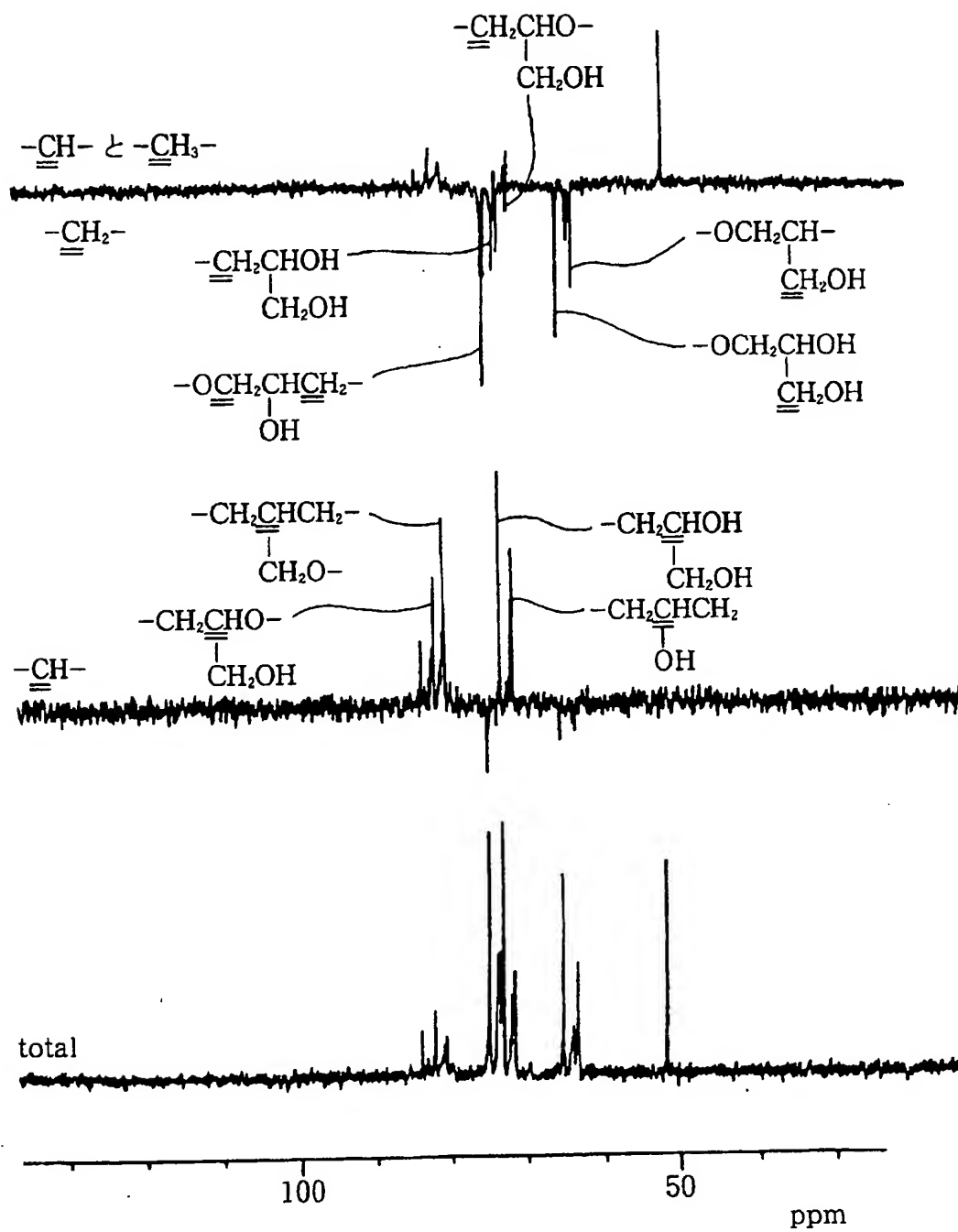
請求の範囲

1. (A) 下記式 (1) で示される単位と、下記式 (2) で示される単位とを有する高分子化合物と、(B) イオン導電性塩と、(C) 架橋可能な官能基を有する化合物とを主成分とすることを特徴とするイオン導電性高分子電解質用組成物。

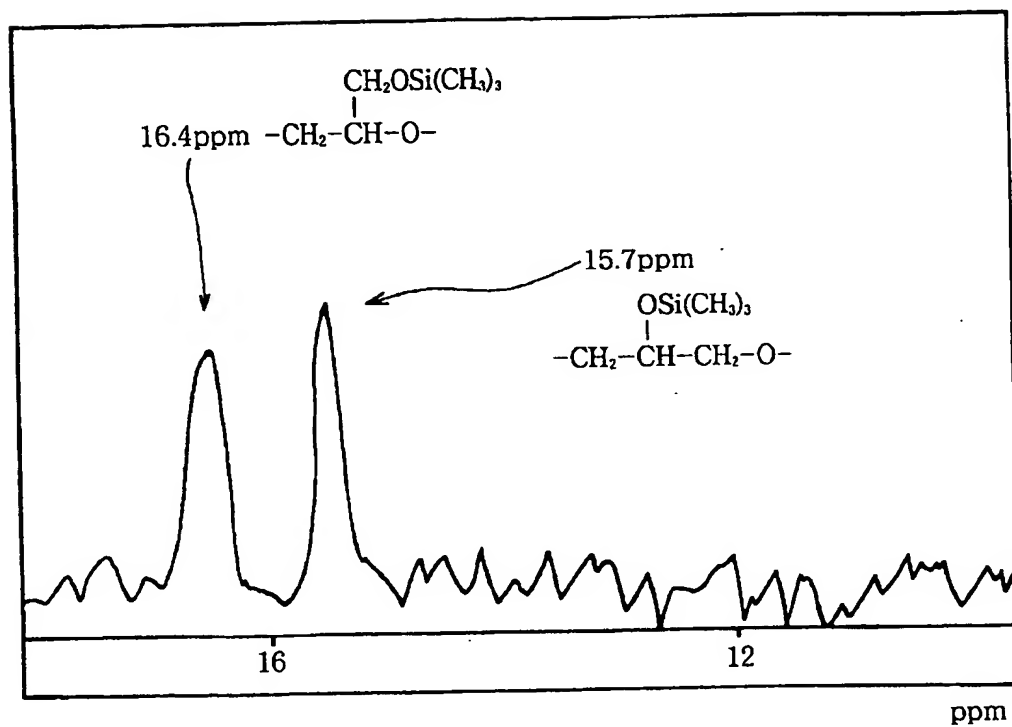


2. 上記 (C) 成分の化合物が架橋することによって得られるポリマーの三次元網目構造に、上記 (A) 成分の高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を有すると共に、上記 (B) 成分のイオン導電性塩を含むことを特徴とするイオン導電性固体高分子電解質。
3. リチウム系二次電池用である請求の範囲第 2 項記載のイオン導電性固体高分子電解質。

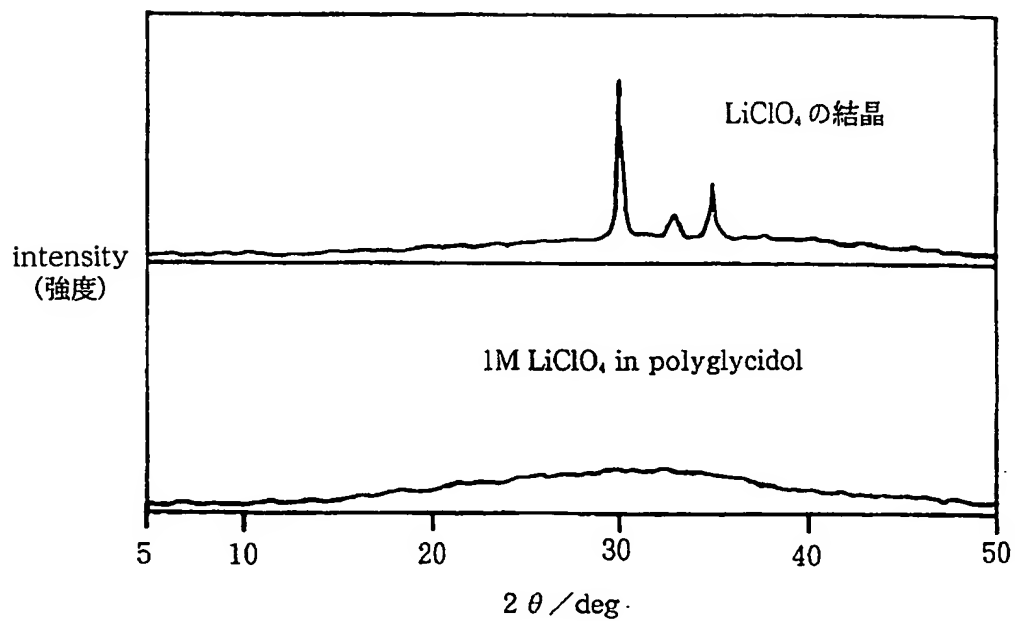
【図 1】



【図 2】



【図 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/07039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L71/02, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L1/00-101/16, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

CAS ONLINE (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-204172, A (DAISO CO., LTD.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims & EP, 838487, A & US, 5968681, A	1-3
X	JP, 2-38451, A (Yokkaichi Gosei K.K.), 07 February, 1990 (07.02.90), Claims; page 3, lower left column, lines 10 to 15; page 4, lower right column, line 12 to page 5, upper left column, line 20 (Family: none)	1-3
A	JP, 2-295004, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 05 December, 1990 (05.12.90), Claims (Family: none)	1-3
A	US, 4597838, A (OMI International Corporation), 01 July, 1986 (01.07.86), Claims & DE, 3628361, A & GB, 2179676, B & FR, 2586713, A & IT, 1196594, B	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2000 (04.02.00)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2000 (15.02.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 L 71/02, H 01 M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C 08 L 1/00-101/16, H 01 M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
CAS ONLINE (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-204172, A (ダイソー株式会社) 4. 8月. 1998 (04. 08. 98) 特許請求の範囲& EP, 838487, A&US, 5968681, A	1-3
X	JP, 2-38451, A (四日市合成株式会社) 7. 2月. 1990 (07. 02. 90) 特許請求の範囲、第3頁左下欄第10-15行、及び、第4頁右下欄第12行-第5頁左上欄第20行 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

04. 02. 00

国際調査報告の発送日

15.02.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-295004, A (日立マクセル株式会社) 5. 12 月. 1990 (05. 12. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	US, 4597838, A (OMI International Corporation) 1. 7月. 1986 (01. 07. 86) 特許請求の範囲&DE, 3628361, A&GB, 217967 6, B&FR, 2586713, A&IT, 1196594, B	1-3